



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101628197 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 24

(21) 申请号 200910140006. 8

US 20040040565 A1, 2004. 03. 04,

(22) 申请日 2009. 07. 14

CN 1467014 A, 2004. 01. 14,

US 5797979 A, 1998. 08. 25,

(30) 优先权数据

12/174, 706 2008. 07. 17 US

审查员 李雪

(73) 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 J·R·赫夫顿 T·C·戈尔登

R·J·玛里斯泽维斯基杰

E·L·小韦斯特 R·奎因

E·M·索伦森

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平 徐志明

(51) Int. Cl.

B01D 53/02 (2006. 01)

C01B 3/56 (2006. 01)

C01B 17/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101031350 A, 2007. 09. 05,

CN 101031350 A, 2007. 09. 05,

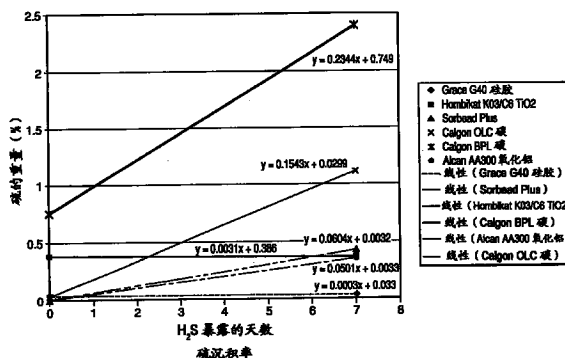
权利要求书2页 说明书15页 附图9页

(54) 发明名称

通过吸附硫化氢进行的气体纯化

(57) 摘要

使用包括高纯度硅胶、二氧化钛或高度交联的非化学反应性树脂的、在硫负载时具有低的二氧化碳吸附容量损失的吸附剂,从富含氢的气流中除去硫化氢。该吸附剂可以用来吸附二氧化碳和硫化氢,或可以作为独立的二氧化碳吸附剂上游的保护床来使用。



1. 一种用于从含有至少硫化氢作为杂质的原料气除去硫化氢的 PSA 方法,所述方法包括将原料气与硫化氢的吸附剂接触,和从所述原料气吸附硫化氢在所述硫化氢的吸附剂上以产生除去硫化氢的原料气,其中所述硫化氢的吸附剂包含具有至少 99.2 重量%的 SiO_2 含量的硅胶或由具有至少 99.2 重量%的 SiO_2 含量的硅胶组成,或者包含二氧化钛或由二氧化钛组成,并且当在 20°C 下持续暴露于 1 体积% H_2S 干燥气体七天时,具有低于 0.04 重量% S/天 H_2S 暴露的硫沉积率。

2. 一种如权利要求 1 所述的方法,其中在通过 20°C 下持续 7 天暴露于 1 体积% H_2S 干燥气体而在吸附剂上产生硫累积时,所述硫化氢的吸附剂的二氧化碳吸附容量的损失低于 2.0%容量损失 / 重量% S 负载。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述硫化氢的吸附剂是具有至少 99.2 重量%的 SiO_2 含量的硅胶或是二氧化钛。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述原料气包含至少 0.2 体积%的硫化氢。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述原料气包含至少 50 体积%的氢。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述原料气包含至少 80 体积%的氢和二氧化碳的结合。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述原料气包含氢作为需要的成分以及至少硫化氢和二氧化碳作为杂质,且通过将原料气与所述硫化氢的吸附剂接触获得作为终产物的纯化氢,其中所述硫化氢的吸附剂为单一均相吸附剂。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述原料气是通过在标准温度和压力 STP 下是固体或液体的碳源的蒸汽重整,接着通过水煤气变换反应而产生的合成气。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述原料气含有至少硫化氢和二氧化碳作为杂质,且所述除去硫化氢的原料气经过所述硫化氢的吸附剂以接触二氧化碳的吸附剂,从而通过所述二氧化碳的吸附剂从所述除去硫化氢的原料气吸附二氧化碳以形成除去硫化氢和二氧化碳的原料气。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其中,所述硫化氢的吸附剂容纳在第一柱中,且所述二氧化碳的吸附剂容纳在与所述第一柱气流连接的第二柱中。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述硫化氢的吸附剂通过由该吸附剂解吸硫化氢而按一定时间间隔再生。

12. 用于通过从氢原料气除去杂质而纯化氢气的 PSA 装置,所述装置包括含有硫化氢的吸附剂和二氧化碳的吸附剂的所述原料气的气流通道,所述气流通道具有进气方向,和二氧化碳吸附剂在所述气流通道沿所述进气方向的所述硫化氢吸附剂的下游,且在 20°C 下持续暴露于 1 体积% H_2S 干燥气体七天时,所述硫化氢的吸附剂具有低于 0.04 重量% S/天 H_2S 暴露的硫沉积率,其中所述硫化氢的吸附剂是具有至少 99.2 重量%的 SiO_2 含量的硅胶或是二氧化钛。

13. 如权利要求 12 所述的装置,进一步包括用于碳源的蒸汽重整的气化器和用于产生所述氢原料气的水煤气变换反应器,所述气化器和所述水煤气变换反应器连接在所述气流通道中并位于所述硫化氢的吸附剂相对于所述进气方向的上游。

14. 如权利要求 13 所述的装置,进一步包括用于分别产生氮和氧的单独气流的空气分离单元 (ASU),所述氧气流被引向所述气化器。

15. 如权利要求 14 所述的装置,进一步包括发电燃烧器,其进行连接以接受由所述硫化氢的吸附剂和所述二氧化碳的吸附剂纯化的氢,并进一步进行连接以接受所述氮气流以作为所述燃烧器中所述纯化氢燃烧的稀释剂发挥作用。

16. 如权利要求 14 所述的装置,其中,所述氮气流进行连接以逆着所述进气方向流动而作为再生气流通过所述硫化氢的吸附剂,且所述装置进一步包括用于在经过所述硫化氢吸附剂的原料气和经过所述硫化氢吸附剂的再生气体之间进行选择的流量控制器。

17. 如权利要求 12 所述的装置,其中所述作为硫化氢的吸附剂的第一吸附剂在第一吸附剂容器中,所述作为二氧化碳的吸附剂的第二吸附剂在第二吸附剂容器中,后者在所述气流通道沿所述进气方向的所述第一吸附剂容器的下游,且所述装置还包括用于按第一时间间隔引导来自再生气体源的再生气体以使所述第一吸附剂再生和按第二时间间隔引导来自再生气体源的再生气体以使所述第二吸附剂再生的再生控制器。

通过吸附硫化氢进行的气体纯化

[0001] 发明背景

[0002] 氢的生产是为化学品生产工业、金属提炼、石油精炼和其它相关工业供应高纯度氢的数百万美元的行业。用于生产氢的典型商业来源是天然气或其它富含甲烷的烃类流的重整。通过将烃类与蒸汽和/或含氧的气体(例如,空气或富含氧的空气)反应进行重整,从而产生含氢的气流,并伴随一定量的碳氧化物、水、残留的甲烷和氮。除非需要回收一氧化碳,通常通过水煤气变换(WGS)反应将一氧化碳转化为二氧化碳,以使气流中的氢含量最大化。通常,该气流随后通过使用可再生固体吸附剂吸收杂质而进行纯化,一般在变压吸附(pressureswing adsorption, PSA)单元中通过变压吸附使吸附剂再生。PSA容器一般含有用于大量除去CO₂的活性炭层,接着是用于除去CO和N₂的分子筛。有时在吸附床的进料端使用活性氧化铝层以除去水分。可以通过PSA技术提升为高纯度产物的其它富含氢的气体源包括含有C₁-C₆烃污染物的炼厂气和来自部分氧化装置的流出气流。

[0003] 可以使用天然气以外的制氢前体,例如,煤、石油焦(petroleumcoke)、生物质和其它便宜的前体。从煤或石油焦制备氢典型地包括固体材料的气化或部分氧化。这种气化步骤在高温高压下将煤、氧和蒸汽混合,以产生合成气。产生的合成气可以通过水煤气变换反应(CO+H₂O = CO₂+H₂)处理,以补充氢的产生。

[0004] 使用焦炭、石油焦或生物质由气化过程获得的合成气本质上不同于通过如天然气的烃类蒸汽重整(steam reforming)产生的合成气。在天然气的蒸汽重整的情况下,产生的合成气非常清洁,且PSA的富氢原料气流中含有少量的杂质。在源自气化的合成气的情况中,气体含有许多杂质,包括硫类杂质(H₂S、COS、硫醇)、金属(Hg)、各种氯化物、金属羰基合物(羰基镍和羰基铁)、砷、重质烃、氨、HCN、烯烃、二烯烃、炔类和芳香族化合物。这些种类的物质在合成气中的存在对PSA系统造成了问题。这些种类中的一些,像金属羰基合物、重质烃和芳香族化合物将会非常强烈地发生吸附,因而难于解吸附。如果这些强烈吸附的成分在再生步骤中没有解吸附,则PSA的能力降低,且PSA的氢产率下降。其它种类(如硫类杂质)可以与吸附剂表面反应而导致吸附剂的硫堵塞(sulfur plugging)(随后导致吸附能力的损失)。这对于H₂S尤其是一个问题,因为这种杂质在源自气化过程的合成气中的浓度可以高达5体积%。

[0005] 对于非源自天然气的合成气需要考虑的其它重要方面如下。少量未反应的氧可能存在于合成气流中。在合成气流中氧的存在通过H₂S+1/2O₂ = S+H₂O反应极大地提高了硫在吸附剂上的沉积量。另外,如果空气用于氧化过程,则高浓度的氮可能存在于合成气流中。为了产生高纯度的氢,必须通过PSA除去氮。对于这一氮清除步骤,需要沸石吸附剂。因为H₂S强烈地吸附在沸石上,在PSA设计中必须注意确保H₂S不会到达用于清除N₂的沸石层。最后,需要从合成气中除去CO。CO的清除需要沸石吸附剂,其与除去N₂的情况一样,必须避免接触H₂S。

[0006] 最近也考虑将气化系统用于具有低CO₂排放的清洁发电。固体碳质燃料气化为合成气,在酸性WGS反应器中变换,冷却,并分离为含CO₂/H₂S的气流和脱碳的H₂产物气流。在燃气轮机中后者与空气或富含氧的空气一起燃烧以产生动力,而使N₂和H₂O主要地处于排

气竖管中。在这种情况下,高纯度的 H_2 (99.9+%) 不是必需的。一般地,处理的目的是在合成气进料中除去 50-90% 的碳物质——在 H_2 产物气中某些碳物质是可以忍受的。 H_2 的高回收对于该方法的成功实施是关键,因为它影响气化器的固体燃料进料速度,因而影响从气化器到 H_2 PSA 的所有设备的大小。分离过程与发电过程的其它部分的整合也是关键的。

[0007] 在大部分制氢方案的气化过程中,在 PSA 之前采用除去酸性气体的系统。这种酸性气体除去步骤(典型地通过氨、冷甲醇、甘醇二甲醚等的吸收来完成)使 H_2S 远离 PSA 以确保系统健康。如果气化来源的合成气可以直接输入 PSA 中,那么可以避免酸性气清除系统的成本和费用。

[0008] 由于存在不同的杂质,如果用于提升源自天然气的合成气等级的典型 H_2 PSA 系统以同样的方式用于纯化源自合成气的气化过程,该 H_2 PSA 系统将随时间快速丧失其性能(更低的 H_2 产率,更低的 H_2 回收)。

[0009] 因此,需要提供可以忍受存在于气化来源的合成气中的所有杂质的耐用的吸附系统。

[0010] 以前的通过变压吸附(PSA)从含有大量(1 体积%和更高)含硫物质(如 H_2S) 的气流进行 H_2 的产生和纯化处理的方案分为两类:1) 表示应该在 PSA 之前除去 H_2S 和酸性气体的技术;和 2) 表示可以使 H_2S 直接进入 PSA 系统的技术,尽管它们通常没有解决涉及处理过程的稳定性或耐久性的特定问题。

[0011] US 4,553,981 教导了一种由通过烃类重整、烃的部分氧化和煤的气化获得的气流产生高纯度 H_2 (99.9+%) 的方法。该系统由合成发生器(例如,气化器)、水煤气变换反应器(将 CO 和 H_2O 转化为 CO_2 和 H_2)、液体洗涤器和 PSA 系统组成。液体洗涤器用来在 PSA 之前从原料气流中除去酸性气体(如 CO_2 和 H_2S)。提出应在引入 PSA 之前除去 H_2S 的其它参考文献包括 US 5,536,300、GB 2,237,814 和 WO2006/066892。

[0012] US 4,696,680 教导了使含有 H_2S 的原料气直接进入 PSA 床。据说,可以使用活性炭和/或沸石吸附剂从源自煤的合成气选择性地和可逆地除去 H_2S 。

[0013] US 2002/0010093 意识到以下事实:活性炭与 H_2S 的反应可能发生于 H_2 PSA 处理中。为了避免这一点,在使用前对活性炭进行酸洗。酸洗步骤除去了可能有助于催化元素 S 在吸附剂气孔中形成的无机杂质。该文献也教导了用于从含有 H_2S 的气流产生 H_2 的层状床(layered bed),其由氧化铝或硅胶的第一层、酸洗过的碳的第二层和沸石的最终层组成。

[0014] US 5,203,888 教导了用于制氢的变压吸附方法,其中 H_2S 可能存在于原料气中,且合适的吸附剂包括分子筛、碳、粘土、硅胶、活性氧化铝等。US 6,210,466 类似地教导 H_2S 可以直接进入 PSA 中以产生纯化的甲烷。

[0015] EP 486174 教导了通过各种烃类进料(例如,炼厂气)的部分氧化产生氢的方法。通过该方法产生的合成气可能含有高水平的 H_2S (高达 4 体积%)。产生的合成气直接通入 PSA 中用于 H_2 纯化。该文献没有提及优选的 PSA 循环或所需要的吸附剂。

[0016] US 2005/0139069 教导了纯化含有 H_2S 的氢气流的方法。该申请提及的吸附剂材料包括碳、沸石、氧化铝和硅胶。PSA 与集成的压缩机偶联以将吹扫气或残余气体重循环到加氢脱硫过程中。

[0017] US 4696680 描述了作为吸附剂的活性炭、沸石或其组合。Izumi 等人(Fundamentals of Adsorption; Proc. IVth Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption,

Kyoto, May 17-22, 1992) 认为最好的 H₂S 吸附剂是硅质岩 (silicalite) 或氧化铝。

[0018] US 7306651 描述了 H₂PSA 床应该由选自活性碳、硅胶、氧化铝或分子筛的至少两种吸附剂组成, 优选在床的进料端具有由氧化铝和 / 或硅胶组成的保护层。

[0019] US 5, 797, 979 教导了使用离子交换树脂从气流分离 H₂S。有用的材料是含有碱性阴离子的大网络阴离子交换树脂, 对于该碱性阴离子, 其共轭酸具有范围为 3-14 的 pK_a 值。具体的例子是 Amberlyst A26 树脂的氟化物或醋酸盐形式。树脂包含季铵部分及氟化物或醋酸盐抗衡离子。在 25°C 和 0.05 大气压 (atm) 的 H₂S 下, 所称的含氟化物的树脂的 H₂S 容量是 1.0 mmol/g。吸附通过如 Sep. Sci. Tech, 38, 3385-3407 (2003) 中描述的 H₂S 与碱性阴离子之间的化学反应发生。无 H₂S 的吸附剂的再生通过加热至 50°C, 同时用惰性气体、潮湿的惰性气体或动态真空 (dynamic vacuum) 进行吹扫来完成。

[0020] 氮的 PSA 或其它变动吸附 (swing adsorption) 纯化处理正常地使用氮作为吹扫和再加压气体运行。已有人提出了氮气吹扫或再加压的有益使用。US 4333744 描述了“双进料 PSA 方法”, 其中首先将 PSA 原料气的一部分输送到 CO₂ 分离单元, 并在 PSA 中处理 CO₂ 贫乏的产物气 (CO₂-lean product gas), 接着处理其余的 PSA 原料气。可以使用 N₂ 作为吹扫气或再加压气体以形成氮合成气。

[0021] US 4375363 描述了在典型的 PSA 循环中使用氮气吹扫和再增压以产生用于氮合成的氮 / 氢产物。在进料步骤之后, 高压氮气用于帮助从床中置换氢, 也用于产生氮合成气。US 4414191 通过在高压下利用氮吹扫步骤而扩展了这种方法, 从而在 H₂ 产物中引入更多的氮气。

[0022] US 4578214 利用与燃料电池系统整合的氮气吹扫 PSA 单元以产生氮合成气。燃料电池提供电力, 并供给 N₂ 气流来源 (除去 O₂ 的空气)。

[0023] US 4813980 描述了利用两组吸附床经过 PSA 方法产生氮合成气, 其中一组吸附床用于从由大量的 H₂、CO₂ 和 N₂ 以及 < 10% 的其它杂质组成的进料中除去 CO₂, 第二组吸附床用于除去其它杂质。第二组床用含氮气体进行吹扫和再加压。这种气体可以是 N₂/H₂ 产物的一部分、来自氮处理 (ammonia process) 的再循环气流或从其它来源获得的 N₂。

[0024] US 4, 696, 680 描述了在用于通过除去其它杂质进行氢气的 PSA 纯化的独立容器上游的保护床除去硫化氢的用途。该保护床含有用于除去硫化氢和二氧化碳的活性炭、沸石或其组合。

[0025] W02005/118126 教导了化学吸附剂 (例如, ZnO) 的吸附床作为保护床, 以在 H₂PSA 之前除去 H₂S。ZnO 床通过与 H₂S 的反应发挥作用, 并且不是可再生床。另外, W02005/118126 中的原料气的 H₂S 浓度仅是 ppm 的范围, 因为 H₂ 的来源是天然气。

[0026] 发明概述

[0027] 第一方面, 本发明提供了用于从含有至少作为杂质的硫化氢的原料气除去硫化氢的方法, 所述方法包括将原料气与硫化氢的吸附剂接触, 并从所述原料气吸附硫化氢以产生除去硫化氢的原料气, 当在 20°C 下持续暴露于 1% H₂S 干燥气体 (在下文中这些条件隐含在术语“硫沉积率”中) 时, 所述硫化氢的吸附剂具有低于 0.04 重量% S/天 H₂S 暴露的硫沉积率。

[0028] 另一方面, 本发明包括从含有作为杂质的至少硫化氢的原料气除去硫化氢的方法, 所述方法包括将原料气与硫化氢的吸附剂接触, 并从所述原料气吸附硫化氢以产生除

去硫化氢的原料气,通过在 20°C 下持续 7 天暴露于 1% H₂S 干燥气体而在吸附剂上产生硫累积时,所述硫化氢的吸附剂具有低于 2.0% 的容量损失 / 重量% S 负载,更优选低于 1.8% 的容量损失 / 重量% S 负载,更加优选低于 1.6% 的容量损失 / 重量% S 负载的二氧化碳吸附容量的平均容量损失。

[0029] 该吸附剂可以用来吸附二氧化碳和硫化氢,或可以用作在单独的二氧化碳吸附剂上游的保护床。如以上所讨论的,已有人提出了用于从气流(如氢气)除去 H₂S 的各种吸附剂,包括活性炭、氧化铝和硅胶。但是,申请人的研究表明,这些吸附剂和其它吸附剂的性能随着时间过去有明显的不同。现已发现,元素硫或含硫化合物会在这样的吸附剂上累积,并且不能通过例如 PSA 工艺的正常吸附剂再生处理除去。不同的吸附剂以不同的速度累积硫。硫在吸附剂上的累积会逐渐降低吸附剂吸附 H₂S 的能力以及吸附 CO₂ 的能力,在该床用于同时吸附这两种杂质时这一点是相关的。

[0030] 这种硫沉积率可以通过使含有 H₂S 的原料气持续经过待测试的吸附剂,取出吸附剂的样品并测量其硫含量,以及持续该过程并重复测量而测定。随着吸附床的 H₂S 吸附容量耗尽,穿过吸附床的气体中 H₂S 浓度在一段相对短的时间后将上升达到进口浓度(inlet concentration)。然后硫沉积率通过硫重量%的变化(即,最终的 S 重量% - 初始的 S 重量%)除以持续的 H₂S 暴露天数来计算。

[0031] 所用的实验设置不是关键的,但硫沉积率取决于应该为此进行标准化并受控制的特定参数。尤其取决于原料气的含水量和温度。也取决于原料气中的 H₂S 浓度。

[0032] 合适的方案如下。制备容纳测试吸附剂的填充床(例如,1" (2.5cm) 内径 x 8" (20cm) 长度的不锈钢管)的测试柱。将 30-100 克的吸附剂填充入柱中。使含有按体积百分比计 1% H₂S、8% CO、37% CO₂ 和余量 H₂ 的干燥气体混合物在 400psig (2758kPa)、20°C 下以 350cm³/分钟的速度通过该床。按时间间隔从吸附剂的进料端采集样品。使用 X 射线荧光分析测量硫含量。

[0033] 硫重量%相对于 H₂S 暴露天数的曲线图可能不是线性的。但是,可以通过经初始硫重量%和最终硫重量%的值画一条直线而获得硫沉积率的平均值。7 天的暴露时间是合适的时间段。所得到的直线的斜率定义为硫沉积率。因此,通过硫重量%的变化(即,最终 S 重量% - 初始 S 重量%)除以 H₂S 持续暴露的天数计算硫累积率。7 天暴露时间是合适的时间段。

[0034] 但是,另外,硫对于杂质气体(如 H₂S 和二氧化碳)的吸附容量的影响也是不同的。申请人发现某些吸附剂能够比其它吸附剂更好地耐受累积的硫。

[0035] 这可以通过以下步骤来测定:使含有 H₂S 和 CO₂ 的原料气流经待测试的吸附剂,定期地通过从吸附剂解吸所吸附的 H₂S 和 CO₂ 再生吸附剂,取出吸附剂样品并测量其硫含量,及测量吸附剂的 CO₂ 容量,和继续该过程并重复测量。因为 H₂S 和 CO₂ 这两种气体表现类似且测量 CO₂ 容量更方便,因此可以认为 CO₂ 容量对于其自身和作为 H₂S 容量测量的替代都是有利的。

[0036] 随着吸附剂的硫含量逐渐增加,将观察到吸附剂 CO₂ 容量的改变。所采用的实验设置不是关键的,但合适的方案如下。制备容纳测试吸附剂的填充床(例如,1" (2.5cm) 内径 x 8" (20cm) 长度的不锈钢管)的测试柱。将 30-100 克的吸附剂填充入柱中。使含有按体积百分比计 1% H₂S、8% CO、37% CO₂ 和余量 H₂ 的干燥气体混合物在 400psig (2758kPa)

和 20℃下以 350cm³/分钟的速度流过该床。按时间间隔从吸附剂的进料端采集样品,接着以 100cm³/分钟的速度、在 400psig(2758kPa)、20℃下使用 N₂ 进行 24 小时的床吹扫。使用 X 射线荧光分析测量硫含量。在 TGA 中通过以下步骤测量二氧化碳容量:首先在流动的 N₂ 中加热样品至 200℃以除去挥发性组分,在 N₂ 中冷却至 40℃,然后在 1 个大气压、40℃下将样品暴露于 CO₂ 中,并测量其重量增加。

[0037] %容量损失相对于硫含量的曲线图可能不是线性的。但是,可以通过经初始值和终值画线而从相对 CO₂ 容量(即,当前 CO₂ 容量/初始 CO₂ 容量)相对于 S 负载的曲线图获得 CO₂ 容量损失/重量%硫负载的平均值。30 天的暴露期是合适的。

[0038] 如下所示,申请人已发现,上文分析的在现有技术中提出的某些材料比其它材料发生更快速的硫累积,而且对于给定的硫负载,特定的这类材料比其它材料发生明显更严重的容量损失。活性炭和活性氧化铝明显不如硅胶性能好。但是,尽管现有技术迄今为止没有从用于氢纯化的可商购的硅胶之间发现区别,但申请人已发现高纯度的硅胶(因此具有低的氧化铝含量)其性能比含有 1%或更多的氧化铝的商品级硅胶(例如来自 Engelhard 的 Sorbead Plus)好得多。氧化铝包含在这样的硅胶中是为了在接触水时对抗机械强度的损失。

[0039] 优选地,吸附剂的硫沉积率低于 0.01 重量% S/天,更优选低于 0.0075 重量% S/天,更加优选低于 0.004 重量% S/天。

[0040] 因此,根据本发明,优选吸附剂包含具有至少 99%的 SiO₂ 含量的硅胶(下文称为“高纯度硅胶”)或由具有至少 99%的 SiO₂ 含量的硅胶组成。优选 SiO₂ 含量按重量计是至少 99.2%,更优选至少 99.5%,例如,99.7%。

[0041] 优选地,吸附剂可以包括相对低表面积高纯度硅胶的上游(相对于原料气的进料方向)部分和相对高表面积高纯度硅胶的下游部分。相对低表面积硅胶的表面积可以是例如低于 400m²/g,而相对高表面积硅胶的表面积可以是例如高于 600m²/g。

[0042] 性能比 Sorbead Plus 更好的其它吸附剂也是优选的。如本文所示,这些吸附剂包括二氧化钛。因此,硫化氢的吸附剂可以包括二氧化钛或由二氧化钛组成。合适的二氧化钛吸附剂包括来自 SachtlebenChemie GmbH 的 Hombikat K03/C6 和来自 Axens 的 CRS 31。

[0043] 优选地,原料气包含至少 0.2 体积%的硫化氢,更优选至少 1%,更优选至少 2%。硫化氢含量可以是例如高达 5%。优选原料气富含氢,且该方法是产生纯化的氢的方法。例如,原料气可以包含至少 50 体积%的氢。优选地,待除去的按体积计的主要杂质是二氧化碳。因此,原料气可以包含总共至少 80 体积%的氢和二氧化碳,且可以包含至少 20%或至少 30%的二氧化碳。

[0044] 在某些优选的实施方式中,原料气含有作为需要的成分的氢和作为杂质的至少硫化氢和二氧化碳,且通过使原料气与具有低于 0.04 重量% S/天 H₂S 暴露的硫沉积率的单一均相吸附剂接触获得作为终产物的纯化氢气。因此,可以避免使用含有用于不同杂质的多种不同吸附剂的层状吸附床。

[0045] 如果硫累积导致部分吸附剂不起作用,这也进一步使得随着吸附剂到达其工作寿命的末期而渐进式地更新吸附剂成为可能。可以从容纳吸附剂的容器的上游端移除一些吸附剂,然后可以从容器的下游端装满吸附剂。为了利于这一操作,优选将该容器定向为使得原料气的进口位于或朝向其下端,并使得原料气向上流动以到达容器的出口。

[0046] 所述原料气优选是通过对在 STP 下是固体或液体的碳源进行气化,接着进行水煤气变换反应而产生的合成气。常规地通过用蒸汽和氧或空气处理碳源来进行气化。或者,原料气可以通过所述气化产生但不进行水煤气变换反应的含有杂质的一氧化碳和氢的混合物。

[0047] 第二方面,本发明提供了从含有作为杂质的至少硫化氢的原料气中除去硫化氢的方法,所述方法包括使原料气与硫化氢的吸附剂接触,并从所述原料气吸附硫化氢以产生除去硫化氢的原料气,其中硫化氢的吸附剂包括没有离子基团也没有硫化氢反应官能团的交联树脂,或由该交联树脂组成。

[0048] 尽管硫沉积率和对于硫负载的 CO₂ 容量敏感性不一定和常规硅胶(如 Sorbead Plus)一样好,但这些树脂具有以下优点:它们更疏水,以至于在水是原料气的成分的时候它们的 CO₂ 容量可能对水较不敏感。

[0049] 上述关于本发明的第一方面表明是优选的特征也可以应用到第二方面。该树脂可以作为如上所述的单一均相的吸附剂使用,且可以结合就本发明的第一方面描述的一种或多种或全部吸附剂来使用。

[0050] 本发明包括用于通过从氢原料气除去杂质而纯化氢气的装置,所述装置包括含有硫化氢吸附剂的所述原料气的气流通道,所述气流通道具有进气方向,且所述吸附剂的硫沉积率低于 0.04 重量% S/天 H₂S 暴露,二氧化碳吸附剂在所述气流通道中沿所述进气方向所述硫化氢吸附剂的下游。

[0051] 该装置可以进一步包括用于碳源的蒸汽重整的气化器和用于产生所述氢原料气的水煤气变换反应器,其连接在所述气流通道中并位于相对于所述进气方向的所述硫化氢吸附剂的上游。

[0052] 该装置可以进一步包括用于分别产生单独氮气流和单独氧气流的空气分离单元(ASU),所述氧气流被引向所述气化器。

[0053] 该装置可以进一步包括发电燃烧器,其被连接以接受由所述硫化氢吸附剂和所述二氧化碳吸附剂纯化的氢,并进一步连接以接受所述氮气流以作为所述燃烧器中所述纯化氢燃烧的稀释剂发挥作用。合适的燃烧器为燃气轮机。

[0054] 优选地,所述氮气流进行连接以逆着所述进气方向流动而作为再生气流通过所述硫化氢的吸附剂,且该装置进一步包括用于选择经过所述硫化氢吸附剂的原料气和经过所述硫化氢吸附剂的再生气体的流量控制器。在进一步的一个方面中,本发明包括纯化含有作为杂质的至少二氧化碳和硫化氢的富含氢的原料气的方法,包括使原料气与包含在第一吸附剂容器中的第一吸附剂接触,从而从所述原料气除去硫化氢以形成除去硫化氢的原料气,并将所述除去硫化氢的原料气与包含在第二吸附剂容器中的至少第二吸附剂接触以从所述除去硫化氢的原料气除去至少二氧化碳,并按一定时间间隔使所述第一吸附剂再生和按不同的时间间隔使所述第二吸附剂再生,其中,所述第一吸附剂是硅胶、二氧化钛或没有离子基团也没有硫化氢反应官能团的交联树脂。

[0055] 本发明的这一方面包括用于通过从氢原料气除去杂质而纯化氢气的装置,所述装置包括所述原料气的气流通道,其包括在第一吸附剂容器中用于吸附硫化氢的第一吸附剂,所述气流通道具有进气方向,还包括在所述气流通道中沿进气方向所述第一吸附剂容器的下游的第二吸附剂容器中用于吸附至少二氧化碳的第二吸附剂、至少一种再生气体源、用

于按第一时间间隔引导来自所述再生气体源的再生气体以使所述第一吸附剂再生和按第二时间间隔引导来自所述再生气体源的再生气体以使所述第二吸附剂再生的再生控制器，其中，所述第一吸附剂是硅胶、二氧化钛或没有离子基团也没有硫化氢反应官能团的交联树脂。第一吸附剂容器（保护床）可以进一步包含用于除去其它杂质（如金属羰基合物、芳香族化合物、重质烃或如硫醇的其它含硫物质）的吸附剂，例如作为单独的层的吸附剂。

[0056] 包含第一吸附剂的容器（或保护床）可以优选包含低表面积硅胶的上游部分和高表面积硅胶的下游部分，前面对各硅胶种类进行了描述。

[0057] 保护床的再生可以通过来自二氧化碳吸附再生的废气，或可以是通过 ASU 氮气进行，甚至在二氧化碳的再生是通过氢气进行时也是如此。另外，保护床和二氧化碳吸附床的再生方式可以是不同的，例如，前者通过 TSA 或其变型（例如，TPSA 或 TEP SA）或 VSA 进行，而二氧化碳吸附剂是通过 PSA 再生。

[0058] 附图简述

[0059] 图 1 显示了表明各种吸附剂上的硫沉积率的曲线图；

[0060] 图 2 表明各种吸附剂上来自湿的原料气的硫沉积曲线图；

[0061] 图 3 表明硫沉积对于各种吸附剂的二氧化碳相对吸附容量的效应，最低 S 负载部分的效应在图 3a 中放大显示；

[0062] 图 4 显示用于产生高纯度氢的装置的示意性配置；

[0063] 图 5 显示在两种级别的硅胶上温度对于硫沉积率的效应的曲线图；

[0064] 图 6 显示包括用于除去硫化氢的保护床的用于产生高纯度氢的装置的示意性配置；

[0065] 图 7 显示包括用于产生纯化氢和用于燃烧纯化氢来发电的装置的示意性配置；

[0066] 图 8 显示下文所述的方案中氢的回收百分比相对于使用的吹扫气体的量的曲线图；

[0067] 图 9 显示下文所述的方案中氢的回收百分比相对于进料生产率的曲线图；

[0068] 图 10 显示硫化氢暴露对于各种吸附剂的二氧化碳容量的效应。

[0069] 发明详述

[0070] 本发明在典型的实施方式中提供了用于产生富含氢的产物流的 PSA 方法，其中原料气含有至少 0.2 体积%（2000ppm）的 H_2S 。但是，本发明不限于使用 PSA。如上讨论， H_2S 可以与各种吸附剂表面发生反应，因而随着时间过去导致吸附剂被元素硫堵塞。这种吸附剂被元素硫堵塞降低了吸附剂的吸附能力，这又降低了 PSA 随时间的性能（更低的 H_2 产率和更低的 H_2 回收）。

[0071] 在优选的实施方式中， H_2PSA 床包含能够耐受在气化器合成气中发现的各种杂质，尤其是 $> 0.2\%$ 的 H_2S 的吸附剂层（优选第一层或唯一层）。

[0072] 申请人已实施了实验工作，表明处理含 H_2S 的合成气的优选 PSA 应该具有由高纯度和低表面积的硅胶、二氧化钛或聚合吸附剂（polymeric adsorbent）组成的第一层或唯一层。尽管用于 US5,797,979 中的树脂是与 H_2S 化学反应性的，但本发明的树脂由交联聚合物组成，典型地为用二乙烯苯交联的聚苯乙烯。所谓的“高交联”树脂发生额外的交联，从而导致更均匀的孔径分布和改进的吸附性能。本发明树脂不含带电部分或反应性官能团。实际上，一般认为这些聚合树脂是化学惰性的，且不同于 US5,797,979 的树脂，它们不

与吸附的 H_2S 发生化学反应。可用于本发明的树脂包括但不限于由 Rohm and Haas 供应的 Amberlite XAD4、XAD7 和 XAD16, 来自 Dow Chemical 的 DowexOptipore V493 和 V503 及由 Purolite, Inc 供应的 MN-200 树脂。

[0073] 图 4 给出了从含有高浓度 H_2S 的气流产生纯 H_2 的第一系统的方框图。含有硫物质的碳质原料 (例如, 煤、石油焦 (petcoke)、生物质、酸性液体油或焦油) 在气化器的蒸汽和氧中气化。使主要含有 CO 、 H_2 和 CO_2 的热流出气体骤冷和 / 或冷却, 并回收能量。接着将它们送到水煤气变换反应器中, 在这里 CO 和水反应生成 CO_2 和 H_2 。然后将主要含有 H_2 和 CO_2 及相对低水平的 CO 、 H_2S 、 CH_4 、惰性气体 (N_2 、 Ar) 和其它污染物 (例如, Hg 、 As 、 NH_3 、 HCl 等) 的流出气体冷却到 $30-70^\circ C$, 用水洗涤以除去可溶性成分, 再流向酸性 PSA 单元。

[0074] 将含有至少 0.2 体积% H_2S 的原料气引向酸性 H_2PSA 单元, 其含有聚合树脂、二氧化钛或高纯度硅胶或者其混合物的第一层。在该层中吸附 H_2S , 且不含 H_2S 的合成气流向酸性 H_2PSA 中随后的氧化铝、活性炭和 / 或分子筛的层, 以产生 95% 或更高的氢产物。按照惯例, 为了纯化含有显著水平的烃类的 H_2 气流, 通常将 PSA 床分层。一般地, 在床的进料端使用氧化铝层以除去重质烃类。原料气然后经过硅胶层以除去中级烃 (C_4 和 C_5)。使用碳层以除去 CO_2 和 CH_4 , 和使用沸石层以除去 N_2 、 Ar 和 CO 。本文提出的数据表明氧化铝和活性炭不能用于具有 1 体积% 水平的含 H_2S 气流。但是, 由于聚合树脂、二氧化钛或高纯度硅胶吸附剂的辅助性第一层会充分地除去 H_2S , 这些吸附剂可以没有问题地用于随后的 PSA 层中。

[0075] 酸性 H_2PSA 优选可以含有 4-16 个床中的任意数量的床。在示例性的酸性 H_2PSA 中采用的处理步骤是那些常规 H_2PSA 所实施的步骤: 进料、压力均衡、提供吹扫、排气、接受吹扫和重新加压。进料压力可以是 50-1000psig (345-6900kPa), 且在 5-30psig (35-207kPa) 下进行吹扫步骤。进料温度可以是 $0-60^\circ C$ 。吸附剂粒径可以是 1mm-5mm。

[0076] 图 6 说明了一种替代方式, 其中本文所述的作为与原料气接触的第一吸附剂层的吸附剂可以设置于 H_2PSA 前面作为保护床。使用保护床的主要优点是: 1) 可以从保护床回收含有浓 H_2S 的气流, 2) 在吸附剂堵塞的情况下, 仅需要替换保护床, 3) 保护床的再生方式可以不同于 H_2PSA 的再生方式, 和 4) 可以优化保护床 (例如, 通过加入额外的吸附剂层) 以除去可能存在于原料气中的其它不需要的物质, 包括金属羰基合物、芳香族化合物、重质烃或其它含硫物质等。

[0077] 保护床基本上除去了原料气中的所有 H_2S 。以这种方式, 来自 H_2PSA 的 PSA 排出气 (再生流出物) 是无硫的, 且可以进行燃烧、转化和处理而不需要特殊的脱硫技术。此外, 可以从保护床获得浓缩形式的废气。保护床的再生可以使用来自 PSA 的废气, 或可以使用来自空气分离装置的废 N_2 气。

[0078] 将含有至少 0.2 体积% H_2S 的原料气引入保护床。保护床包含聚合树脂、二氧化钛或高纯度硅胶或者其混合物。在保护床中吸附 H_2S , 并将无 H_2S 的合成气引入典型的 H_2PSA 中。从 H_2PSA 产生由 95% 或更高的氢组成的产物气体。

[0079] 这种示例性的 H_2PSA 可以含有 4-16 个床。 H_2PSA 容器中的吸附剂可以包括氧化铝、活性炭、硅胶和沸石。一般地, 使用氧化铝层除去重质烃而经过硅胶层, 使用碳层以除去 CO_2 和 CH_4 , 和使用沸石层以除去 N_2 、 Ar 和 CO 。本文提出的数据表明氧化铝和活性炭不能用于具有 1 体积% 水平的含 H_2S 的气流。但是, 由于保护床充分地除去 H_2S , 这些吸附剂可以没有问题地用于主要 H_2PSA 中。

[0080] 在 H₂PSA 中采用的处理步骤是那些常规 H₂PSA 所实施的步骤：进料、压力均衡、提供吹扫、排气、接受吹扫和重新加压。进料压力可以是 50-1000psig(345-6900kPa)，且在 5-30psig(35-207kPa) 下进行吹扫步骤。进料温度可以是 0-60℃。吸附剂粒径可以是 1mm-5mm。

[0081] 保护床可以适当地由 2-4 个床组成。如果所述床在 PSA 模式下运行，可以采用的各种循环步骤包括进料、压力均衡、排气、吹扫和重新加压。清扫气可以来自保护床之一，或者优选地，来自 H₂PSA 排出气。重加压气可以来自酸性原料气、保护床产物气流之一或来自某些 H₂PSA 产物气。PSA 保护床代表最低成本花费的保护床系统。但是，很可能需要来自主 PSA 的所有废气用于清洁保护床。那样会导致所有来自系统的废气含有 H₂S。

[0082] 如果保护床以 VSA(真空变压吸附)模式运行，则需要较少的再生气。以这种方式，可以从系统产生两种废气流，一种废气来自保护床，其含有 H₂S，另一种废气流来自 PSA，其不含 H₂S。相比，浓 H₂S 的废气流可以采用与用于含更稀释的 H₂S 的气流的不同技术(例如，经过 Claus 反应进行 S 收集)进行处理。VSA 循环步骤可以包括进料、压力均衡、排气、抽真空、吹扫和重新加压。采用的真空水平可以是 0.1-0.7 巴的绝对真空。

[0083] 如果保护床以 TSA 模式运行，再生气可以由来自低温制氧系统的废氮气提供，或可以由 H₂PSA 排出气供应。以这种方式，可以由 TSA 产生 H₂S 浓缩的废气流。再生温度可以在 50-200℃之间变化。典型的处理步骤可以是进料、压力均衡、排气、加热、冷却和重新加压。再生温度可以使用在合成气产生过程中的废热达到。

[0084] 在 ASU、保护床和 H₂PSA 之间也可以有整合步骤。例如，在保护床的减压步骤过程中释放的气体可以被送到 H₂PSA，以提高 H₂ 总体回收。可以使用来自氧生产设备的高压废 N₂ 气作为 H₂PSA 中的置换气体，以提高 H₂ 的总体回收。更加优选地，可以使用高压废 N₂ 气作为保护床单元中的置换气体，以再次提高整个过程的 H₂ 回收。

[0085] 保护床的另一方面是，用于保护床的气流上的时间可以比用于 H₂PSA 的气流上的时间长。对于 H₂PSA，进料时间可以是 0.5-5 分钟，而对于保护床，进料时间可以在 10-60 分钟之间变化。由于保护床的高的 H₂S 容量，保护床的再生间隔比 H₂PSA 的再生间隔长得多，甚至在两者都由 PSA 再生的情况下也是如此。但是，保护床可以转而通过 TSA 再生。

[0086] 如上所述，前文已描述了在 H₂PSA 之前的保护床的概念。在 US4,696,680 的图 2 中，描述了用于从合成气除去 CO₂ 和 H₂S 的保护床。但是，其所建议的吸附剂是活性炭和沸石。这样的吸附剂没有满足本发明对于低硫沉积或在硫负载时的低 CO₂ 容量损失的要求，而这些在本发明中由如聚合树脂、高纯度硅胶和二氧化钛的吸附剂提供。进一步，本发明的保护床预期用于除去 H₂S 而不实质除去 CO₂。由于提出的吸附剂的高于 CO₂ 的 H₂S 选择性，如果只需要除去 H₂S，则保护床的大小可以小得多。预期在本发明的实施中，大量的 CO₂ 进入 H₂PSA，这与 US 4,696,680 的教导相反。

[0087] 酸性 H₂PSA 概念与基于气化器的发电(power production)的整合产生了许多优点。总的方法图解如图 7 所示。在气化器中含有硫物质的碳质原料(例如，煤、石油焦、生物质、酸性液体油或焦油)在蒸汽和氧中气化。将主要含有 CO、H₂ 和 CO₂ 的热流出气体骤冷和/或冷却，并回收能量。接着将它们送到水煤气变换反应器，CO 和水在其中反应生成 CO₂ 和 H₂。然后将主要含有 H₂ 和 CO₂ 及相对低水平的 CO、H₂S、CH₄、惰性气体(N₂、Ar)和其它污染物(例如，Hg、As、NH₃、HCl 等)的流出气体冷却到 30-70℃，并流向酸性 PSA 单元。

[0088] 这种酸性 PSA 单元的目标是有效地除去 :1) 基本上所有的 H_2S 和其它污染物 (除去 $> 99\%$) 和 2) 来自合成气的大部分 (例如, 90%) 碳物质。然后将来自 PSA 的脱碳产物气体与合适的稀释剂 (例如, 来自 ASU 的 N_2) 混合, 并在燃气轮机中与空气一起燃烧而用于发电。来自轮机燃烧器的废气主要是氮气和 H_2O , 这与直接燃烧碳质原料或酸性合成气的情况相比具有低得多的 CO_2 水平。来自酸性 PSA 单元的低压废气富含 CO_2 、 H_2S 和其它污染物。它经进一步加工以产生压缩的富含 CO_2 、不含 H_2S 的气流, 该气流可以封隔 (sequester) 起来或排放到大气中。在这种捕获 H_2S 和其它污染物的处理 (例如 US 2007/0178035 中所述, 经 Claus 装置或硫酸的硫) 中将会产生另外的富含硫的副产物流。

[0089] 在本发明中, 常规的 H_2 -PSA 单元不会很好地工作。常规的 PSA 单元典型地在各吸附床中利用碳层, 接着是沸石层。碳用于除去 CO_2 、 H_2O 和一些 CH_4 , 而沸石层除去 CH_4 、 CO 、 Ar 和 N_2 。其它的选择床底部采用氧化铝层。申请人的实验已表明, 酸性合成气降低了碳和氧化铝吸附剂的容量, 因而在进料端填充这些材料的床会缓慢地丧失从原料气中除去 CO_2 和 H_2S 的能力。这些杂质会移向沸石层, 在其中它们被更强烈地吸附, 吸附达到它们在再生过程中不能有效地解吸附的程度。吸附床的有效容量会被严重地减小, 且处理性能会退化。

[0090] 一般地, 常规的 PSA 单元配置有沸石层以从氢产物除去 CH_4 、 CO 和惰性气体。但是在发电中不需要除去惰性气体, 因为一旦氢产物离开酸性 PSA, N_2 被加入以稀释氢产物。同样也没有理由除去 CO 和 CH_4 , 因为它们一般占酸性合成气中的相对较小的碳量。使用具有用于这种特定应用的沸石层的常规 PSA 单元将在相对低 H_2 回收的情况下产生高纯度的氢产物。本发明的 PSA 处理的这种实施方式克服了这种限制并产生了高得多的 H_2 回收。

[0091] 在所有的上述情况中, 可以将来自酸性 PSA 的富集的 H_2 送到燃气轮机来燃烧和发电。首先用 N_2 (来自 ASU) 或蒸汽进行稀释以将轮机中的气体温度限制到可接受的水平。显然, 使惰性气体 (N_2 、 Ar) 离开 PSA 产物气体并不是重要的问题。这产生了从酸性 PSA 系统改善 H_2 回收的第二条途径: 通过用 N_2 而非 H_2 吹扫或加压 PSA 床。下面的实施例描述了用 N_2 而非典型的 H_2 产物气体吹扫的 PSA 床的模拟情况。

[0092] 申请人已进行了下面所述的酸性 H_2 PSA 选项和保护床 / H_2 PSA 途径的性能的一些模拟。

[0093] 实施例 1: 测试各种吸附剂在暴露于含 H_2S 的合成气时的稳定性。测试的吸附剂包括两种活性炭 (椰子基 (coconut-based) 的 Calgon 12x300LC 和煤基的 Calgon 4x10BPL)、一种氧化铝 (Alcan 8x14AA300)、高纯度硅胶 (Grace Grade-4099. $7\% SiO_2$)、一种低纯度硅胶 (Engelhard Sorbead Plus, $99.0\% SiO_2$)、聚合树脂 (Dowex Optipore V-493) 和二氧化钛 (Hombikat K03/C6)。用 20-50g 的上述样品对填充床 (Packed bed) 进行填充, 并在 400psig (2760kPa) 和 $20^\circ C$ 下将其暴露于大约 350cc/分钟的气流中。气体由 $1\% H_2S$ 、 $8\% CO$ 、 $37\% CO_2$ 和余量 H_2 的气流组成。用同样的吸附剂填充另外的 7 个床, 并将其暴露于同样的原料气中, 但原料气在室温下用水饱和。在实验期间, 床保持在室温下。

[0094] 按各种不同时间间隔从床中取出吸附剂样品以评估吸附剂的化学组成和吸附性质。在取样前, 所有床用 100cc/分钟的 N_2 在 400psig 下清扫 24 小时。所有样品 (2-5g) 从床的顶部 (进料端) 采集。在没用过的吸附剂样品以及经暴露的样品上进行分析。通过 X 射线荧光分析确定样品的化学组成。TGA 单元用来确定在 N_2 中加热至 $200^\circ C$ (对于树脂是 $100^\circ C$) 时解吸附的挥发物的量。然后将这种再生的样品冷却至 $40^\circ C$, 并暴露于 1 大气压的

CO₂ 中。最终的稳定重量提供了 CO₂ 吸附容量的量度。常规的低温 N₂ 吸附技术用来定量吸附剂的表面积,并提供关于样品的孔体积的细节(在真空、200℃下的初始再生后进行)。

[0095] 图 1 显示各种吸附剂在暴露于干燥气流时的硫含量作为处理时间的函数的曲线图。结果清楚地表明对于所有测试的吸附剂,检测的硫负载的增加是暴露时间的函数。但是,高纯度的硅胶和二氧化钛是最耐受的,显示出比较低纯度的硅胶或活性炭或活性氧化铝具有较低水平的硫累积率。这些结果表明在 PSA 系统中使用较低纯度硅胶、活性炭或活性氧化铝的初始吸附剂层会导致性能随时间快速衰退。

[0096] 图 2 显示与图 1 中类似的曲线图,只是这次原料气流是湿的(在进料条件下用水饱和)。在湿的原料气流中,活性炭仍显示硫含量的快速增加。在湿的原料气流中,活性氧化铝和 Sorbead Plus(对于该吸附剂,第 0 天和第 7 天的图形与活性氧化铝的图形一致)显示较低的硫沉积率。尽管如此,甚至在湿的原料气流中,二氧化钛和高纯度硅胶显示出最低的硫沉积率。

[0097] 图 3 表明硫负载对于所获得的吸附剂 CO₂ 容量的效应。图 3 也包含低表面积高纯度硅胶(99.7% SiO₂)-Grace Grade 59 的测试结果。尽管吸附剂的硫负载是不希望的效应,这种硫负载的重要方面是其对于该材料的吸附能力的影响。很清楚,对于硫负载的最稳固的表面是高纯度硅胶、二氧化钛和聚合树脂。图 3 的令人感兴趣的方面是:如曲线图的斜率所示,对于不同的吸附剂,硫负载对于 CO₂ 容量的减少的效应是不同的。聚合树脂在 2 重量%的硫负载时保持其初始 CO₂ 容量的 95%,而氧化铝样品在那样的硫负载时只保持其初始 CO₂ 容量的 80%。两种活性炭样品都显示出比聚合树脂更明显的硫负载对于 CO₂ 容量的效应。

[0098] 图 10 进一步图示说明了 H₂S 暴露对于现有技术中一般讨论的吸附剂的有害效应。在环境条件下暴露于 H₂S 30 天后,BPL 碳的 CO₂ 容量减少 64%。OLC 碳甚至受到更不利的影响,其 CO₂ 容量减少 80%。在 H₂S 暴露 30 天后,氧化铝的 CO₂ 容量也减少 56%。在 H₂S 暴露后,高纯度硅胶和聚合树脂显示出显著的 CO₂ 容量保持,树脂只损失 9% 容量,高纯度硅胶保持基本不变。

[0099] 实施例 2:为了更好地理解表面的化学性质对于吸附剂和 H₂S 的反应的效应,测试了各种吸附剂的零电荷点(zpc)。一种材料的 zpc 是该材料的表面不携带净电荷时的 pH。通过将 20 克吸附剂放入 100ml 水中并在 24 小时后测试 pH 来测定各种材料的零电荷点。初始溶液的 pH 是 7.2,并且在 24 小时的保持期内将 N₂ 吹入溶液中。下面的表 1 表明测试的吸附剂的各种性质,包括 BET 表面积、zpc、由图 1 确定的多达 7 天的暴露的硫沉积率(来自图 1 中线性回归最佳拟合的斜率)和由图 3 得出的作为硫负载的函数的 CO₂ 容量的损失百分率(来自图 3 中多达 7 天的 S 累积的线性回归的斜率)。然后该值与那段时间内各硫负载的重量%的 CO₂ 容量损失百分率对应。很清楚,该斜率的值越小,硫负载对吸附剂的影响越小。

[0100] 表 1

[0101]

吸附剂	(m ² /g) BET 表 面积	(pH 单 位) zpc	(以重量% S/ 天计 的改变) S 沉积率	(%容量损失 / % S) CO ₂ 容量减 少 / S 负载
BPL	1100	9.5	0.23% / 天	9.47
OLC	1200	9.2	0.15% / 天	9.10
AA-300	325	9.9	0.05% / 天	31.43
Grade 40	750	5.6	0.0014% / 天	1.18
Grade 59	300	5.8	0.0013% / 天 (60 摄氏度)	1.54
Optipore	1100	7.2	0.078% / 天	1.79
Sorbead Plus	700	6.3	0.06% / 天	2.38
Hombikat titania	100	7.8	0.0003% / 天	0.80

[0102] 可以看出, 尽管现有技术的最好的材料 (Sorbead Plus) 具有 0.06% / 天的硫沉积率, 根据本发明的第一方面的材料具有不超过 0.0014% / 天的沉积率。而且, Sorbead Plus 的容量损失率是 2.38%, 而用于本发明的第一方面的材料的容量损失率不超过 1.54%。

[0103] 实施例 3: 进行测定吸附温度对于硫沉积的效应以及硅胶类型对于硫沉积的效应的实验。实验按照如实施例 1 所述的方法用 Grace Grade40 硅胶和 Engelhard Sorbead Plus 硅胶在 20°C 和 60°C 的进料温度下进行。测试结果如图 5 所示。结果清楚地表明: 1) 硅胶类型影响硫沉积率, 和 2) 进料温度越高, 硫沉积率越高。这些数据表明: 1) 对于 PSA 需要低的进料温度, 和 2) 高纯度硅胶 (大于 99%) 比低纯度的硅胶更耐用, 在给定的使用期内, 不仅如如图 3 所示对于给定的硫负载具有较低的容量损失, 而且在给定的使用时间内具有较低的硫负载。

[0104] 实施例 4: 使用专用的计算机程序模拟包含一定体积比例范围的高纯度硅胶、碳和 5A 沸石的酸性 H₂PSA 单元的性能。原料气含有大约 54% 氢、42% 二氧化碳、1.5% 硫化氢、0.03% 一氧化碳和痕量的氩、氮和甲烷。在大约 32 个大气压的进气压力下模拟采用 4 个压力平衡步骤、床间 (interbed) 吹扫和产物再加压的 10- 床 PSA 循环。产物中的一氧化碳规定为 5ppm, 且对床间吹扫量进行优化。结果如表 2 所示。

[0105] 表 2

[0106]	吸附剂比例 (硅胶 / 碳 / 5A 沸石)	碳层的 H ₂ S (ppm)	5A 层的 CO ₂ (ppm)	H ₂ 收 %	相对产率
[0107]					
[0108]	1.3/1.4/1	119	3488	92.0	1.00
[0109]	1.8/2.4/1	104	104	91.7	0.99
[0110]	2/2.2/1	20	99	91.5	1.00

[0111]	2. 2/2/1	6	93	91. 3	1. 00
[0112]	1. 8/1. 5/1	7	532	91. 7	1. 01

[0113] 硅胶层能够限制碳层的 H₂S 水平至可以耐受的水平 (< 1000ppm)。用本发明描述的吸附剂层可以以高的回收水平产生高纯度 H₂。

[0114] 实施例 5:使用专用的计算机程序模拟包含用于除去硫化氢的硅胶的 4-床“保护”PSA 系统的性能。原料气含有大约 54%氢、42%二氧化碳、1.5%硫化氢、0.03%一氧化碳和痕量的氩、氮和甲烷。在大约 32 个大气压的进气压力下模拟采用 2 个压力平衡步骤、产物再加压和 H₂PSA 废气的吹扫的循环。优化清扫量,且性能预计为产物中硫化氢指定为 5ppm 和 100ppm。结果如表 3 所示。

[0115] 表 3

[0116]	产物中的 H ₂ S (ppm)	产物中的 CO ₂ (ppm)	从进料的 H ₂ 回收%	相对产率
[0117]	5	16	91. 7	1. 00
[0118]	100	21	93. 0	1. 13

[0120] 含有高纯度硅胶的简单保护床 PSA 系统能够有效地将合成气中的 H₂S 减少至常规 H₂PSA 系统能够耐受的水平 (< 1000ppm)。

[0121] 实施例 6:使用专用的计算机程序模拟包含一定体积比例范围的碳和 5A 沸石的 PSA 单元的性能。原料气组合物相当于来自实施例 5(5ppm 的情况)的产物气流,从而模拟整合的 PSA 系统。在大约 32 个大气压的进气压力下,模拟采用 4 个压力平衡步骤、床间吹扫和产物再加压的 10-床 PSA 循环。产物中的一氧化碳规定为 5ppm,并优化床间清扫量。结果如表 4 所示。

[0122] 表 4

[0123]	吸附剂比例 (碳 /5A 沸石)	5A 层的 CO ₂ (ppm)	H ₂ 回收%	相对产率
[0124]	1. 5/1	12	86. 8	1. 00
[0125]	1. 14/1	105	87. 3	1. 03

[0127] 这表明对于综合的保护床 PSA+H₂PSA 方法的总回收率是 $0.917 \times 0.873 = 80\%$ 。

[0128] 实施例 7:在下面的实施例中提供了计算模拟结果以举例说明对于本应用的酸性 PSA 方法的性能。

[0129] 在所有这些情况中,酸性 PSA 方法设计为排斥原料气中的 90%的碳物质 (CO、CO₂、CH₄),以产生脱碳的富含氢的产物气体。原料气假定为来自常规的煤气化器的冷却的、变换合成气,并由 49.32% H₂、44.70% CO₂、3.47% CO、1.36% H₂S、0.72% Ar、0.42% N₂ 和 0.01% CH₄ 组成。假定其在 100° F(38°C)、30 个大气压下提供。PSA 方法使用 10 个填充床,各床经历表 4 列出的步骤 (每次两个床进料,4 次压力均衡)。单个步骤时间 (如表 4 所示) 是 30 秒,所以各床在 600 秒内完成一个完整的循环。低压放气和吹扫步骤向维持在 1.7 大气压压力下的罐中排气。

[0130] 通过对该过程的各个步骤解热量、动量和质量平衡的方程,并对于另外的循环重复该过程而进行模拟,直至系统达到循环稳态条件 (定义为其中两个连续的循环中时间依赖性的温度、条件和压力变量达到一致的点)。通过评估氢回收 (产物气体中氢的摩尔数除

以原料气中氢的摩尔数)和进料负载(每小时处理的原料气的总 Ib 摩尔数除以总的床体积)来表征方法性能。

[0131] 在第一组模拟中,假定采用 17' (5.2m) 的硅胶、接着 13' (4m) 的活性炭的床负载。用不同量的吹扫气进行一系列模拟。所用的吹扫气的量由吹扫参数引用,该吹扫参数确定为“提供吹扫”步骤期间“提供床”压力的改变除以在“提供吹扫”和“排气”步骤期间“提供床”压力的改变之和(本质上,用于吹扫床的气体体积除以可用的最大气体体积(吹扫加上排放气体的总量))获得的值。在图 8 中标绘出这些结果。

[0132] 使用高纯度硅胶层将碳层的 H₂S 水平限制到低于 300ppm。这种 H₂S 水平对于 PSA 单元中的活性炭的连续操作是可接受的。

[0133] 在各次运行中操作模拟中的原料气的量,以产生对于废气的 90±1% 的碳排斥。令人惊奇的是,从模拟中预测到高的氢回收,超过 92% 且对于最低吹扫的情况接近 96%。它们超出了与常规的 H₂PSA 技术正常相关的水平(典型地,回收 < 90%)。对于这种改善的原因是:1) 取消了无效的沸石层,和 2) PSA 的运行允许显著的 Ar、N₂、CO、CH₄ 和 CO₂ 落入产物中。

[0134] 实施例 8:在下一组的模拟中,考虑用 30 英尺 (9.2m) 的高纯度硅胶填充吸附柱。在这种情况下,硅胶除去酸性合成气中所有不需要的成分。假定与以上相同条件,并保持 90±1% 的碳回收。

[0135] 在图 8 中标绘出 H₂ 回收和进料产率。对于给定的吹扫参数,只具有硅胶的 PSA 方法与实施例 7 的方法比较,产生略微高的 H₂ 回收(最高 1/2pt),而具有低 5-7% 的进料产率。

[0136] 这种方法的优点是取消了所有可能对高的 H₂S 暴露敏感的吸附剂(碳、沸石)。该方法的操作比基于混合层的床的方法容易得多,因为操作者不需要操心限制第二层吸附剂与 H₂S 的接触。当吸附剂退化的可能性很高时,例如,采用具有变化的进料 H₂S 水平或流速的首次单元或方法,采取这种策略是有益的。

[0137] 使用全硅胶方法,部分吸附剂的替换也简单得多。吸附器进料段的吸附剂更需要周期性地替换,因为它与酸性原料气中的所有成分接触,而产物端的床接触或多或少的典型合成气成分。由于整个床是硅胶,因此可以在容器中采取措施以允许除去吸附剂的底部部分(例如,床的最下面 5 英尺 (1.5m))。随着除去底部部分,床上部的硅胶由于重力落向较低层。然后新鲜的硅胶可以向床的顶部加入,以完成部分吸附剂置换。该方法在含有多层吸附剂的床中是不可行的。

[0138] 实施例 9:在这组模拟中,使用 1) 17' (5.2m) 高纯度硅胶和 13' (4m) 碳,和 2) 30' (9.2m) 高纯度硅胶的床负载。在图 9 中绘制结果。处理参数与前面的模拟保持相同,并维持 90% 的碳排斥。使用 N₂ 而非某些产物气吹扫吸附床。

[0139] 使用 N₂ 吹扫在 H₂ 产物中引入较高水平的 N₂ (H₂ 水平从 88-89% 降到 81-84%),且惰性气体 (Ar+N₂) 含量从 2% 增加到 8-10%。即使这样, H₂ 产物在引入到轮机之前需要进一步稀释(典型地, H₂ 限制在 50%),所以来自 PSA 的这种产物气体组成是可接受的。使用 N₂ 吹扫的大的优势如图 9 所示,获得比“产物气吹扫”方法高得多的进料负载(在高 H₂ 回收下)。因而对于给定的原料气流,较小、更低成本的吸附剂容器是可能的。

[0140] 在本说明书中,除非另外明确指出,单词“或”是以当满足所述条件中的任一种或

均满足时返回真值的运算符的意义使用,这与需要仅满足所述条件中的一种的运算符“异或”相反。单词“包含 (comprising)”以“包括 (including)”而非“由... 组成 (consisting of)”的意义使用。通过引用将所有的上面提到的现有技术的教导并入本申请中。本文提到的任何在先出版的文件并不应当认为是承认或表示其教导在其出版日在澳大利亚和其它地方是普通常识。在相容的范围内,上述的本发明优选特征可以以任意组合的形式使用。

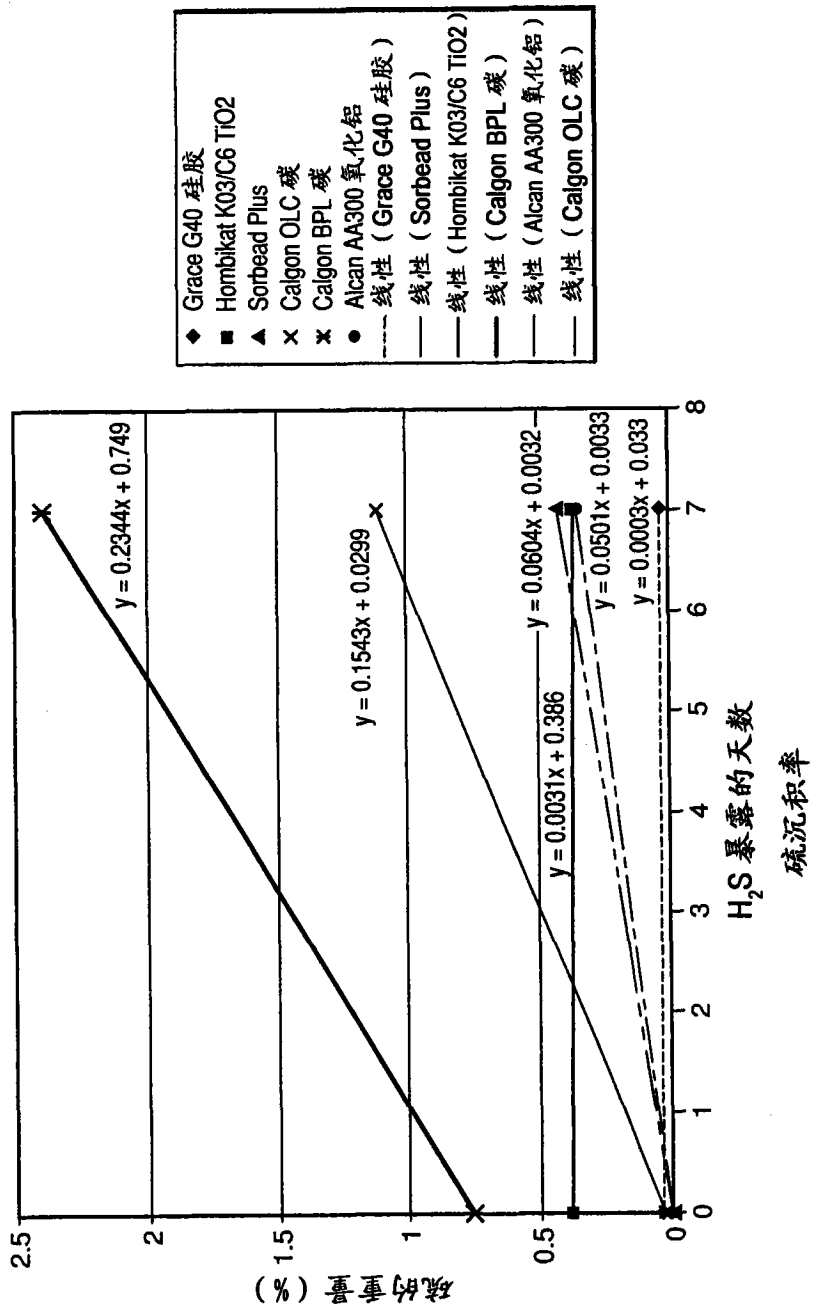


图 1

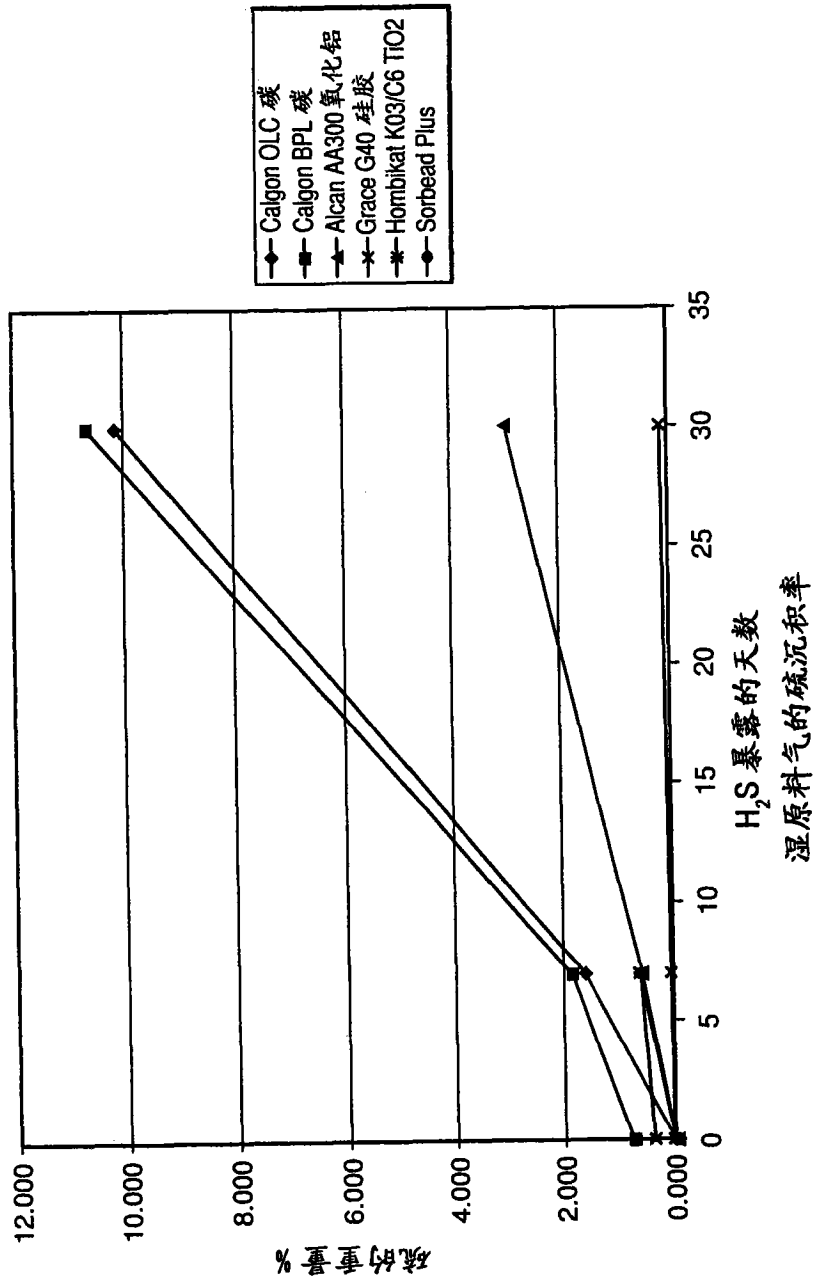


图 2

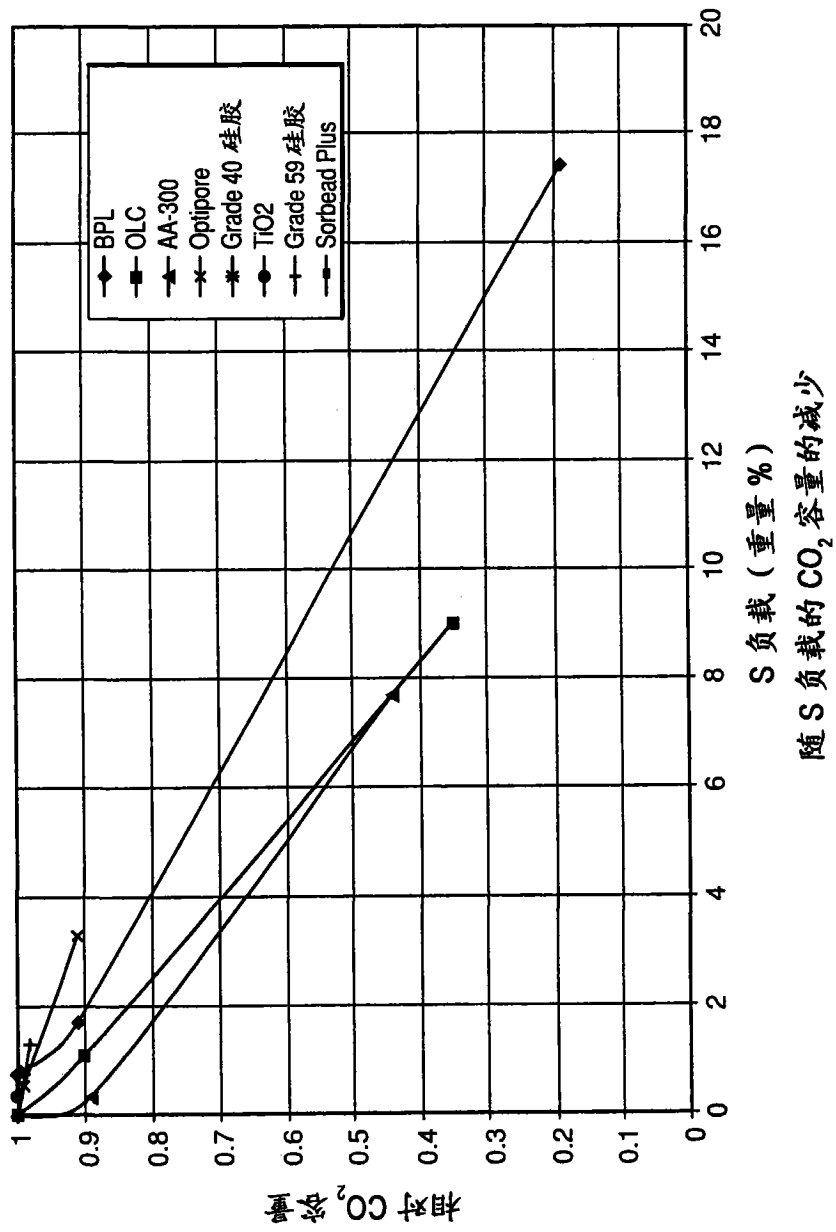


图 3

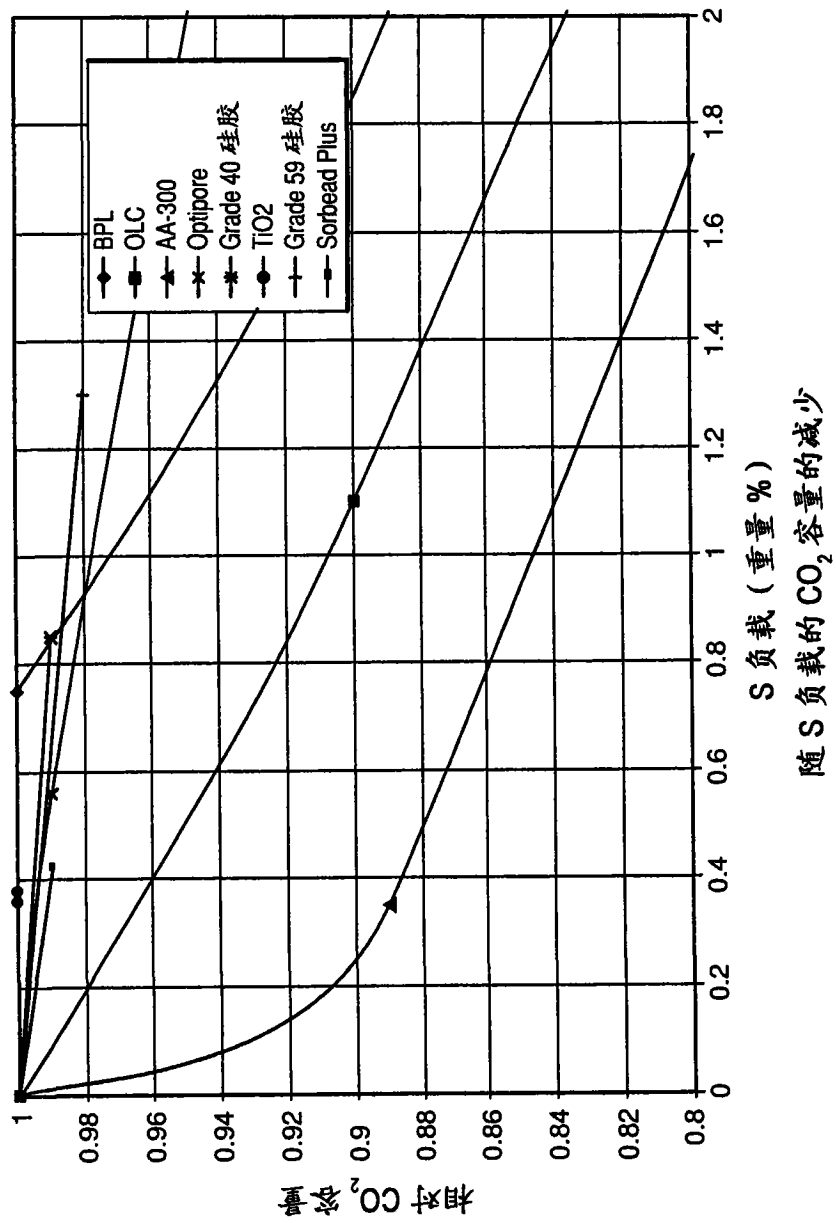


图 3a

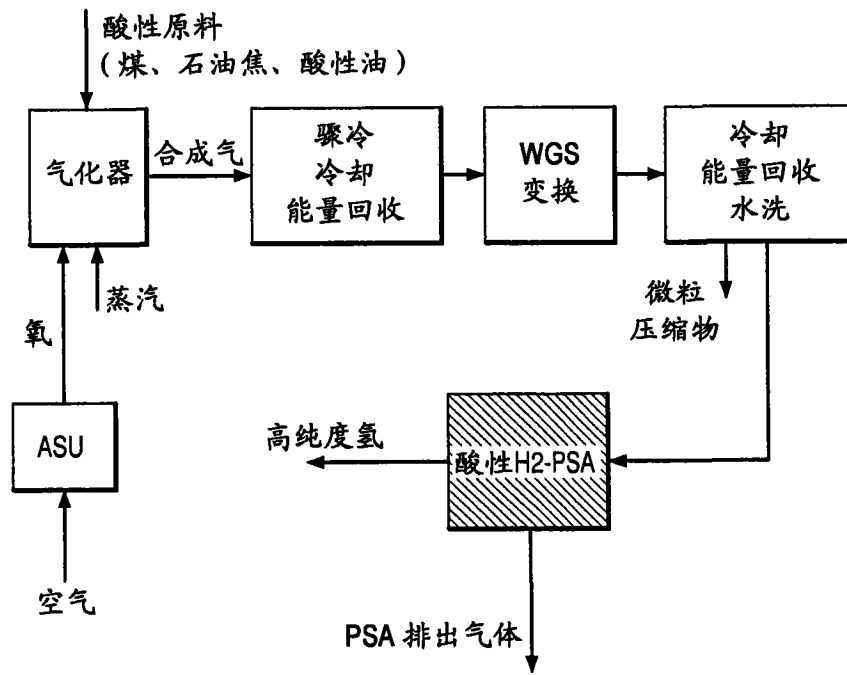


图 4

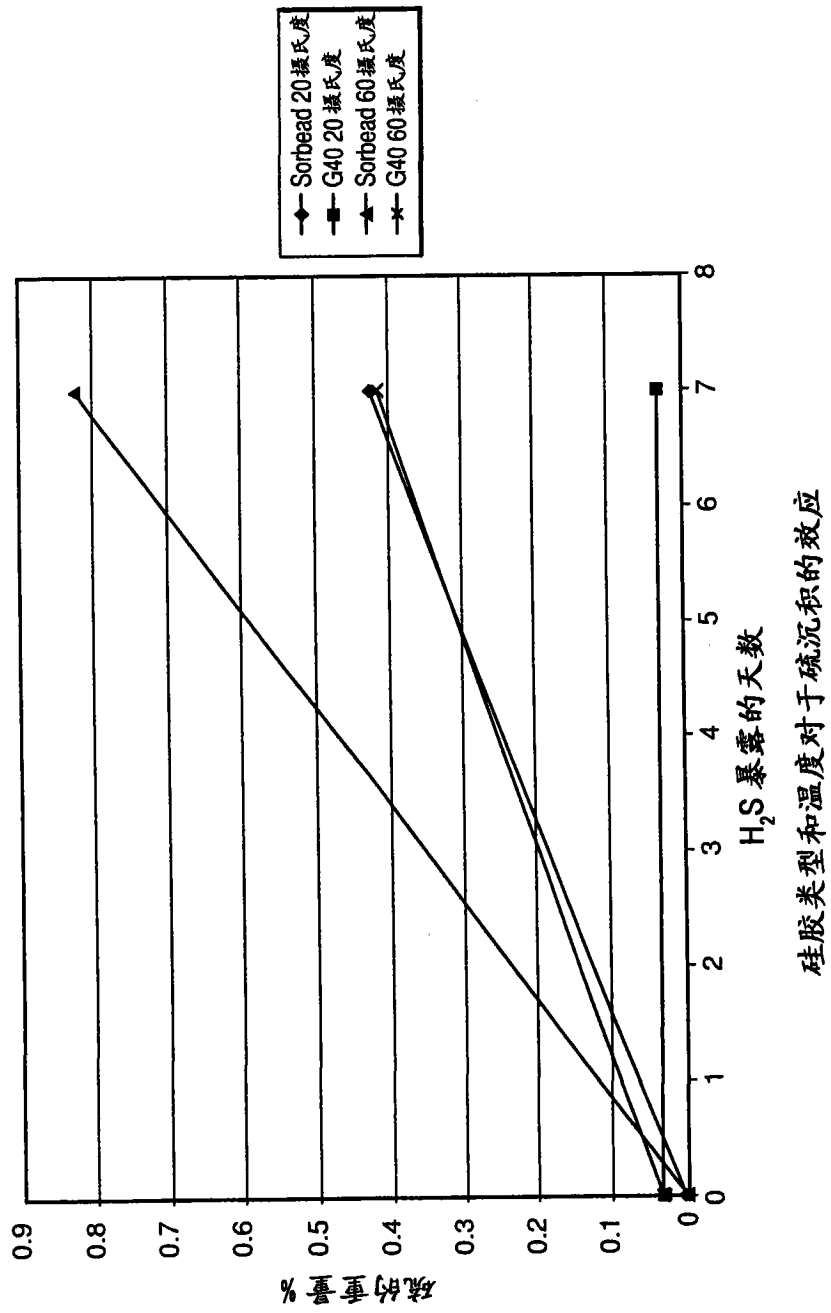


图 5

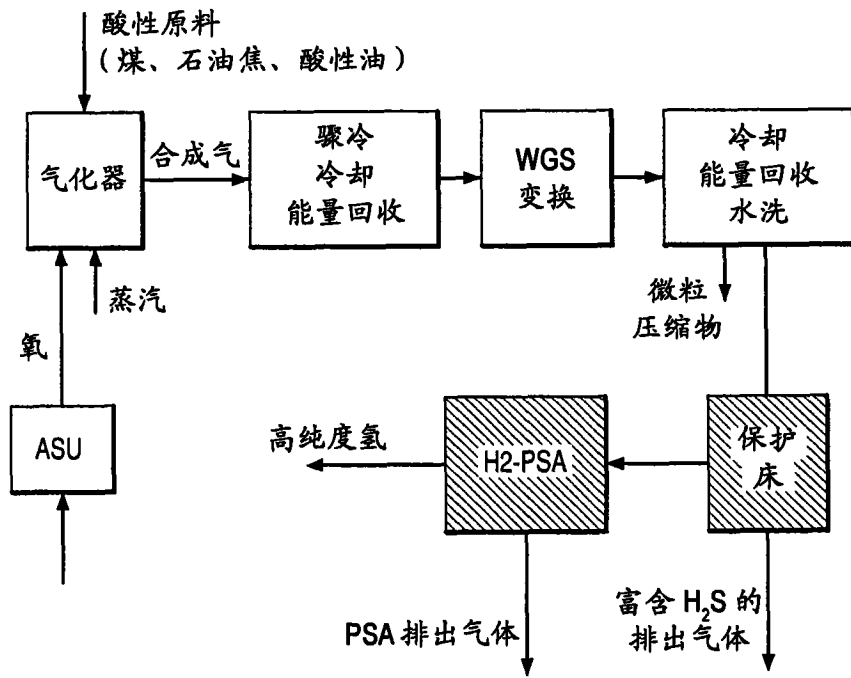


图 6

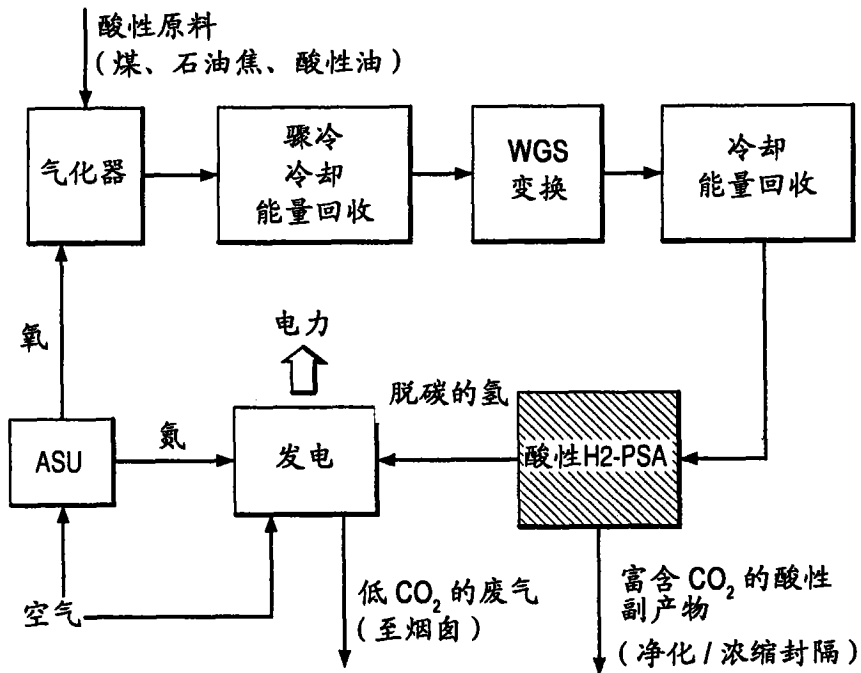


图 7

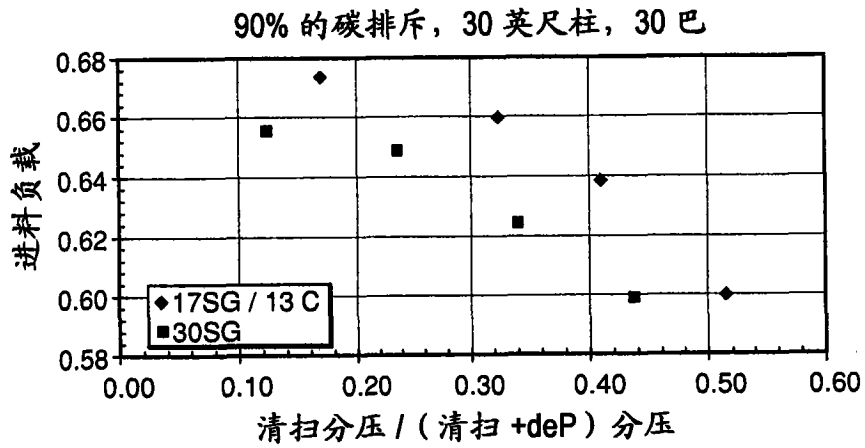
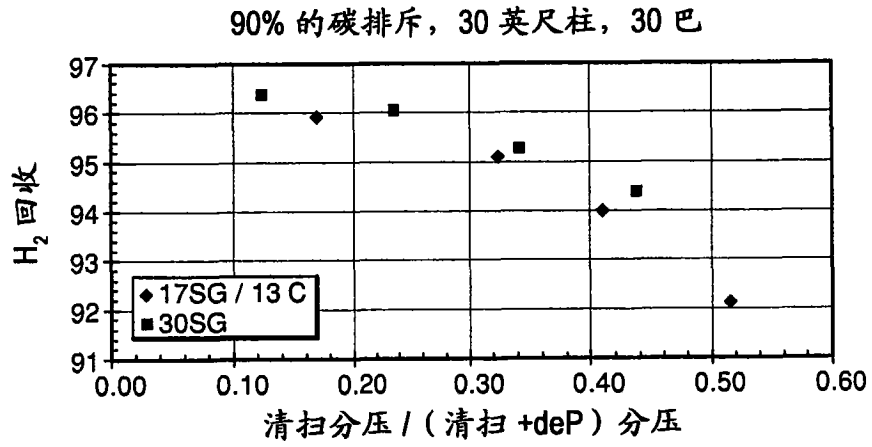


图 8

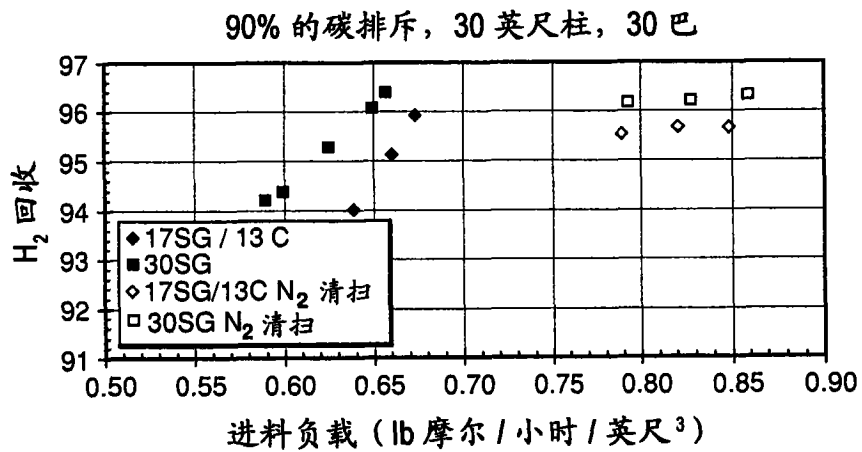


图 9

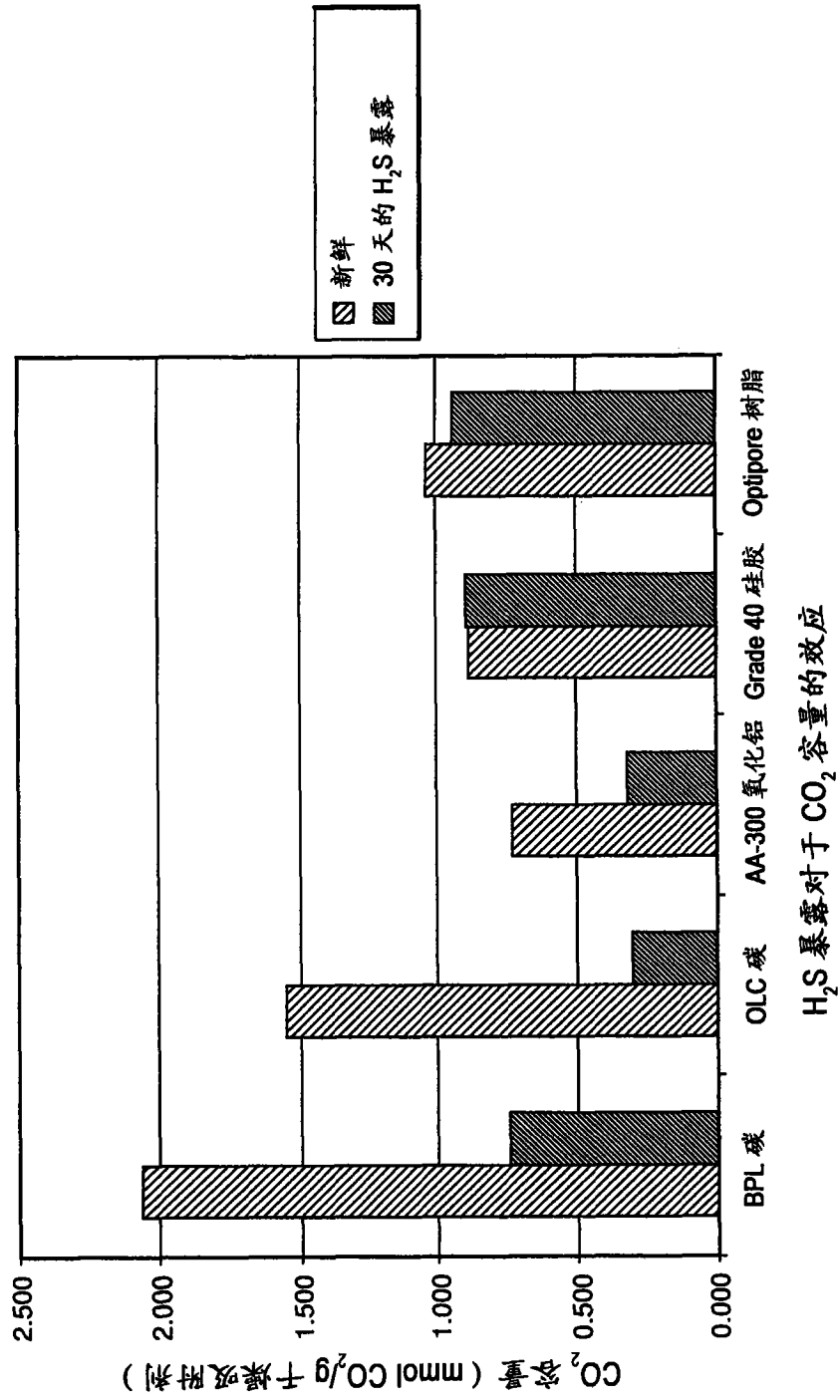


图 10